- 9) 佐藤史郎：住友軽金属技報，6，42 (1965)
- 10) Hache, A.: *Rev. Metall.*, 62, 76 (1965)
- 11) May, T.P., et al.: Sea Water Corrosion and Elevated Temperature, Dechema-Monographien Bank 47, 253 (1962)
- 12) 火力発電技術協会海水淡水化委員会報告，1966
- 13) Schrelber, C.F., et al.: *Mat. Prot.*, 7, No.10, 20 (1968)
- 14) Tracy, A.W., et al.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 87, 11 (1967)
- 15) Reinhart, F.M.: U.S. Dep. of the Navy, Naval Civil Eng. Lab. Tech. Note N-605, June, 1964
- 16) Larrabee, C.P.: *Corrosion*, 14, 21 (1958); 15, 526 t (1959)
- 17) 島田春夫ほか：防蝕技術，18，148 (1969)
- 18) Brauns, E. and Schwenk, W.: *Stahl u. Eisen*, 87, 713 (1967)
- 19) Eisenstechen, F. and Stinnes, W.: *Arch. Eisenhüttw.*, 27, 469 (1956)
- 20) Forgeson, B.W., et al.: *Corrosion*, 16, 105 t (1960)
- 21) 深井誠吉ほか：住友軽金属技報，5，317 (1964)
- 22) Maritimer: *Anti-Corrosion*, 14, No.8, 17 (1967)
- 23) Hunt, J.R. and Bellware, M.D.: Ocean Eng. Hardware Requires, Copper-Nickel Alloys, presented in Third Annual MTS Conference, June, 1967
- 24) 田中礼次：住友軽金属技報，5，266 (1964)
- 25) Jesper, H. and Wassling, W.: *Werk. u. Korros.*, 18, 453 (1965)
- 27) Spähn, H., et al.: *Chemie-Ing. Tech.*, 38, 407 (1966)
- 28) Steesland, C.: *Anti-Corrosion*, 15, No.5, 8 (1968)
- 29) 木島 茂：第15回腐食防食討論会予稿集，20 (1968)
- 30) Peterson, M.H. and LEnnox, T.J.: NRL Memorandum Rep. 1795, June, 1967
- 31) Sutton, F.: Res. Devel. Rep. 910027, NS 643-078, Jan., 1959
- 32) Niederberger, R.B.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 88, 410 (1966)
- 33) Hoskinson, D.W., Kuester, C.K.: *Trans. ASME, J. Eng. Power*, 87, 401 (1965)
- 34) 日本金属工業(株)技術資料，1968
- 35) Ivins, V.S.: *Power Eng.*, Chicago, 69, No.7, 52 (1965)
- 36) Fink, F.W.: PB Rep. 171344, 1960
- 37) OSW Res. Devel. Rep. No.225, 1966
- 38) Wei, M.W. and Wanderer, E.T.: presented in 1966 National Metal Congress, 1966
- 39) Second Annual Rep. Saline Water Conversion Demonstration Plant, Point Loma 1, San Diego, California, PB Rep. 166247,
- 40) 柳野秀夫：防蝕技術，18，2 (1969)

金 属 ラ イ ニ ン グ 技 術 の 進 歩*

吉 本 淳 巳**

1. 結 言

最近化学工業特に石油化学工業の発展にともない従来の代表的耐食金属材料であるステンレス鋼に代って、銅、アルミニウム、ニッケル合金、チタン、ジルコニウム、タンタルなどの高級耐食材料が多量に使用されるようになった。

ここではこれらの高級耐食材料による新しいライニング技術、特に爆圧接法に重点を置いて、ライニングの設計法、加工法、実施例について記述する。

2. ライニングの方法

ライニングの目的は高価な材料を使用して、強度を持たせる安価な材料の内面にできるだけ薄く内張りすることであり、(1) ルーズライニングと (2) 爆圧接によるライニングに分けられる。

ルーズライニングは部分的な機械的拘束を含み、母材とライニング材が冶金学的に接合しないでただ密着して

いる構造であり、爆圧接によるライニングは爆薬による高エネルギーにより冶金学的に接合しているものである。

2・1 ルーズライニング

異種金属との接合が困難な金属をライニングする場合には母材およびライニング材の種々の特性、使用条件などを十分考慮して設計、加工、検査を行なう必要がある。以下それらの要点について記述する。

(1) 耐食材料は価格が高いため耐食性を要求される接ガス部、接液部分のみに特殊金属材料を使用し、強度は母材で持たせる構造とする。この場合、普通ライニング材は強度に入れないで設計計算をするが、クラッド材を使用する場合は溶接継手の形式によりライニング材を強度の一部として計算して差支えない。母材の選定はふんい気、使用温度、使用圧力、大きさ、電食、熱膨張係数などを考慮して決めることが必要であるが、一般には炭素鋼を使用する。

(2) 異種金属との溶接が困難な材料をライニングする場合には従来のストリップライニングに対して広い板によるライニング方法を採用する。母材で予め構造物を製作しておいて、その内面にライニング材をライニングするが、ライニング以前に本体内面はキズや欠陥がない

* 昭和44年6月2日 受理

** Atsumi Yoshimoto 株式会社神戸製鋼所 化工機本部プロジェクト部

写真1 精溜塔チタンライニング

よう平滑に仕上げておく必要がある。

(3) ライニング材の板厚の決定は装置の耐用年数、使用圧力、使用温度、耐食性、耐磨性などを考慮する必要がある。いたずらに厚くすることは製作費が高くなりライニングの意味がなくなるばかりでなく、加工も困難になるので普通には次のような基準に従っている。普通の使用条件では0.5~2mmを標準として、これに腐れしを加える。高圧、高温、負圧になる場合は2~5mmとする。

(4) 使用温度が高い場合、高級耐食材料の熱膨張係数は各々異なるため母材はライニング材の熱膨張係数に近似した材料を使用して、熱膨張差によるライニング材の応力を小さくするよう考慮することが必要である。特に使用温度や使用圧力の変動が大きく、繰返しの回数が多い場合にはルーズライニングではライニング材に坐屈を生ずるため、後述の爆発接ライニングする必要がある。

(5) ルーズライニングした機器の内側に+内圧が掛る場合、ライニング材は圧力による応力がその材料の引張り応力を越さない限り塑性変形を生じワレや破壊を起さないが、-負圧が掛る場合には、母材との拘束がなければ内面に向かってライニング材が坐屈を起すので注意を要する。このような負圧による坐屈を防止する方法としては、ライニング材に補強材を設けるか、ライニング材を特殊な方法で母材に固定するか、後述のクラッドまたは部分爆発圧接法によりライニングする必要がある。この際ライニング材と同材質のボルト、ビスを使用して母材へ固定することは固定部に応力集中を生じライニング材にワレを起す原因となるので好ましくない。

(6) ルーズライニングであってもライニング材はできる限り母材との間隙を小さくして密着させるよう注意する必要がある。そのため1個所の溶接部を残して、完成した構造物の内側にライニング材を挿入して張り金具を用いてライニング材を母材に密着させた状態でライニング材同志の溶接加工を行なう。

(7) 高級耐食材料は高温で空気による酸化汚染をうけるため必ず不活性ガスで完全にシールした状態で溶接

を行なう必要がある。特にライニング材を溶接する際には裏側には必ず異種金属、一般には炭素鋼に接触して施行するため、ライニング材を突合せ溶接すれば必ず裏側の材料中のC、Cr、Feがライニング材に滲透して支障を生ずるため、ライニング材の溶接継手はラップ継手またはフレア継手を採用し油脂類の付着や塵埃、水分の侵入などがないように溶接することが必要である。

(8) 特殊金属材料の溶接は高温でガスとの親和性がきわめて大きいので、大気中のガス汚染を受けないように溶接部を不活性ガス(アルゴン)により十分シールして行なう。ライニング材の溶接は一般にTIG法を採用するが、特にブローホールの発生には十分に注意する必要がある。

(9) ライニング機器を設計する際、ライニング加工、溶接を行なうに必要な作業空間を考慮して構造を決める。一般に内径500mm以上の円筒では作業員が内部に入って加工できるが、内径500mm以下の円筒では作業員が内部に入れないため円筒の両端から手だけを挿入して加工できる範囲の長さ制限されるから、より長いものには予めライニング材を溶接したものを挿入するか、爆発成形法によりライニングしなければならない。

(10) 特殊金属材料は展延性の良好なものからスプリングバックの性質が強いものまで種々あるから成形加工は材料の特性を十分に生かして行なう必要がある。一般に冷間加工で容易に成形できるが温間加工する場合材料や型を加熱しすぎないように注意する。最近鏡板のライニングは爆発成形法を用いているが、これは予め完成した母材による鏡板の内面に成形容易な円すい体に溶接成形したライニング材を入れて火薬のエネルギーを利用して成形する方法で溶接部付近の伸びが大きくなり良好な成形加工ができる。

(11) 特殊な構造のライニング方法は色々工夫をする必要がある。ノズルのライニングは、小径のものはライニング材を予めパイプ状に溶接したものを挿入し、大径のものはシェル内面にライニングする場合と同様に1個所の溶接部を挿入後、溶接加工する。ノズルライニングの端末はシェル側はライニング材を折り曲げてラップ溶接し、フランジ側はパッキンの当り面に、ライニング材と同材質のツバ板をライニングする構造とする。フランジのツバ板の形状は、低圧のものでは薄板を折り曲げた形式とし、その他パッキンの形状により厚板をフランジにライニングするが、固定する方法はビス止による場合応力集中を起してライニングにクラックが入るので好ましくない。

以上のルーズライニングの実施例を写真1~4に示す。

写真1は直径1000mm、長さ2000mmの精溜塔の内面に1.5mmのチタンをライニングしたものである。写真2はコイルを設けたオートクレーブの内面に2mmの

写真2 内側に真空補強したオートクレーブ

チタンをライニングしたもので2:1だ円型鏡板のライニング部は補強リブによる真空補強対策を施行してある。

写真3は石油化学工業用塔槽の内面に2mmのチタンをライニングしたものでライニング材の真空による坐屈を防止するため、外板から千鳥状にプラグを設けてライニング材を固定してある。

写真4は使用圧力 300kg/cm^2 の尿素合成塔の内面に3~5mmのチタンライニングしたものを示す。

2・2 爆発圧接法

金属材料の高エネルギー塑性加工技術の中で化学的エネルギーとして爆薬の爆轟の際に発生する強力な衝撃波を利用する成形、溶接の加工法が最近新しく注目されているが、爆発成形 (Explosive Forming) によるライニング法はかなり以前より実用化されていて、母材とライニング材の間隙は小さく密着性は高いが冶金学的には接合していないルーズライニングであるのに比し、爆発圧接 (Explosive Welding) は母材とライニングを冶金学的に接着させる方法であって高度の圧接強度を持たせることができる。

(1) 爆圧接の原理

爆圧接の原理は本質的には解明されていないが現在では一応次のごとく考えられている。

爆圧接される母材と合材が爆薬の爆轟によって発生する衝撃波により高速度の衝突を行なうことによってその界面に金属ジェットを生成し、合材および母材の双方からの相互作用により強固な噛み合いを形成する。またその作用により接合面の酸化皮膜や汚染異物が除去され新鮮な金属面が露出し、さらに接合面では塑性流動による拡散、再結晶の促進あるいは接触面や内部の摩擦エネルギーによる温度上昇などの作用により完全な金属結合が得られるとされている。

合材と母材を爆圧接するには図1、図2に示すように有角法と平行法がある。有角法は合材と母材を一定の角度を保たせて相対峙させ合材の表面に爆薬を設置して頂

写真3 チタンライニング製塔槽類

写真4 チタンライニング製尿素合成塔

点の側から爆薬を起爆すると合材は図1(b)に示すような変形を受けて母材に圧接される。平行法は合材と母材を相対して平行におき、合材の表面に爆薬を設置して一端から起爆すると合材は図2(b)に示すような変形を受けて母材に圧接される。

(2) 爆圧接法

爆圧接法には金属板の全面を接合する方法と部分的に圧接する方法がある。

全面爆圧接法はステンレス鋼、チタンなどを鋼板に圧接するクラッド鋼板の製造に利用され、現在では圧接強度の高い剝離を生じない全面クラッドが多量に製造され

(a)

(b)

図1 有角法爆圧接

(a) 母材

(b)

図2 平行法爆圧接

従来のロール法によるクラッドより優秀なものが実用に供されている。

部分爆圧接は点状または線状に部分的に圧接する方法で、多量の火薬を必要とし、また施行場所や価格に制約のある全面クラッド法に比し、火薬量も少なく、どこでも工場でも簡単な設備で手軽にしかも安価に施行できる利点がある。

またこの爆圧接法は従来の熔融溶接法では接合が困難または不可能な金属同志の接合にその偉力を発揮するものである。

点状圧接は図3に示すように合材と母材の圧接面を重ね合わせ、その上に「ハブキャップ」と称する特殊雷管を立てる。キャップの薬筒内には圧接する合材の板厚および材質に応じた爆薬が圧入されていて、起爆用の導線で結線して発破器に連結してある。爆発後は従来のスポット溶接と同様に合材の表面に球面状の圧痕を生じその

図3 点状爆圧接法

図4 線状爆圧接法

直下の部分で合材と母材が圧接される。この圧接部は周辺部のみが環状に圧接して円の中央部は密着するのみで圧接されていない。圧接部の断面は爆圧接独特の波状が多数形成されている。

線状圧接は図4に示すように合材と母材の圧接面を重ね合わせ、その上に「ハブコード」と称する特殊導爆線をおき、その一端に起爆用の雷管を付け起爆用の導線で結線して発破器に連結してある。ハブコードは圧接を行なう金属の形状に応じて自由に屈曲できるように柔軟性をもたせるために、爆薬をひも状に細長く圧伸したもので圧接する合材の板厚および材質に応じて爆薬量を調整している。

爆轟は毎秒約 4000m 程度の高速で伝ばし、ハブコードの直下の部分が帯状に瞬時に圧接される。圧接部の圧接状態は点状圧接と同じである。

(3) 部分爆圧接による加工法

ほとんどの耐食材のライニングに利用されている線状圧接の加工法を説明する。

部分爆圧接の加工法は写真5に示すように母材を成形、溶接加工を完成した後すなわち構造物の状態では合材を爆圧接させる方法と写真6に示すように母材と合材を

平板の状態では爆圧接させる方法とがある。

構造物の状態では爆圧接を行なう場合は合材をライニングするのに複雑な拘束治具を必要とするのに比し、平板の状態では爆圧接を行なうと治具は簡単になるが、爆圧接後所定の構造物の形状に成形加工を行なう際の合材の圧接部の剝離に十分注意する必要がある。

部分圧接法によって得られた圧接部の強度は後述のように圧接強度が高いので、曲げ、プレス成形加工以外に加熱または圧接部の上で溶接加工を行なってもなんら異状を認めない。現在ステンレス鋼、チタンなどのライニング材板厚 3mm 以下のものについて信頼性のある圧接部が得られ実用の機器の製作に使用されている。

普通線状爆圧接は写真 5、6 に示すように平行に、または写真 7 に示すように鏡板などでは放射線状に適当なピッチを決めて圧接を行なっているが、このピッチは使用条件によりライニングの坐屈を防止できるよう計算によって決めているが通常 50~500mm である。

爆圧接材の成形後の溶接、主として溶接継手の構造は溶接困難なライニング材を使用した場合、継手部に合材と同材質の当板を設けてスミ肉溶接で平滑なライニングを行なう。

(4) 全面爆圧接クラッドの加工法

全面爆圧接クラッドは従来の溶接法では接合不可能な金属の接合が可能であることがいちじるしい利点となり、現在これらクラッドの製造、加工の技術が急速に進歩している。

全面爆圧接クラッドはルーズライニングに対して使用上次の使用条件に準じて区別する。

(a) 高温、高圧または温度、圧力の差がいちじるしくて繰返し変動する場合

(b) 内部が負圧になる場合。ただし真空の度合によりルーズライニングに補強するか、部分爆圧接か、全面クラッドかを強度、経済性より検討して決めること。

(c) ジャケットなどを設けて伝熱効果を良くする必要がある場合

(d) ライニング材自体に外力が作用する場合

全面爆圧接クラッドは現在ほとんど的高级耐食材料、チタン、ハステロイ、タンタルなどの板厚 3mm 以下のものについて実用の塔槽・熱交換器などの機器の製作に多数使用されている。爆圧接したクラッドの成形は圧接強度の高いものができるようになったので比較的容易であるが合材の剝離に対して十分注意して行なう必要がある。鏡板の成形は 2:1 だ円型の成形は特に加工度が高く剝離の心配があるため慎重に行なう必要がある。経済性を考えれば半球形のものを使用の方が加工上容易である。

全面爆圧接クラッドの溶接継手は母材溶接部の合材の一部を切り取り母材の溶接を完了後合材と同材質の当板

写真5 構造物状態での爆圧接

写真6 平板状態での爆圧接

写真7 鏡板の爆圧接

をスミ肉溶接で平滑に溶接する構造を採用する。ノズル、フランジのライニングは前述のルーズライニングの構造に準じて加工すればよい。全面爆圧接クラッドの合材部に溶接加工を行なってもなんら異状は認めない。

(5) 爆圧接部の諸性質

爆圧接法は従来の熔融溶接法による境界部の両金属化合物などの脆化層が厚く形成されるに比し、脆化層が析出しなかつたまたはミクロ的なものしか形成しないので圧接強度は十分実用に耐えることができる満足すべき数値である。

爆圧接される合材と母材が爆薬の衝撃圧により加工硬化をおこすが合材、母材、境界部ともにいちじるしい硬

写真8 チタンライニング反応塔の胴体の一部

写真9 チタンライニング反応器の胴体

写真10 多管式横型熱交換器

度の上昇は認められず成形、溶接加工を行なうのにほとんど影響しない。

爆圧接による材料の強度の変化については、爆圧接の前後で試験片の引張り、曲げ、伸びの試験を行なって比較したが、母材の性質はほとんど影響は認められず、合材は薄いこともありわずかに加工硬化のため引張強さが高く伸びが減少する程度である。曲げ試験では合材の剝離または割れは全く認められない。

爆圧接部の耐食性については溶融溶接法に比し入熱による影響が少ないため劣化しないので爆圧接前の耐食性となら変わらない。種々の高級耐食材料について爆圧接しないものと部分および全面爆圧接したものととの耐食性の比較試験を行なったが、腐食溶液中の合材の全面腐食や孔食などの局部腐食は認められない。

2.3 ライニングの実施例

ルーズライニング、爆圧接ライニングともに実際の機器の製作に使用されているのは石油化学工業用塔槽類を中心に熱交換器、ポンプ、ブローアなどのライニングに広く利用されている。

精留塔のライニングはルーズライニング、爆圧接ライニングともに直径 5m、高さ 40m 程度の塔のライニングが容易に製作できるようになった。写真8に板厚 2mm のチタン板をピッチ 120mm で部分爆圧接した直径 4500mm の反応塔の一部を示す。塔の内部品であるトレイサポートまたは各種支持金物の溶接取付方法もライニング方法に適した構造が種々工夫されている。

圧力容器のライニングは低圧のタンクから高圧の反応器などにいたる広範囲で使用されている。写真9に板厚 1.5mm のチタンライニングのシェル、鏡板ともに部分爆圧接した直径 1800mm のオートクレーブを示す。オートクレーブ用攪拌機についても、炭素鋼製軸の外面を特殊な方法でライニングし、翼は板などを溶接加工して種々の型式に組立てる構造とする。高圧の圧力容器は単肉はもちろん多層円筒の内面のライニング技術も進歩して実用のプラントの主要機器に使用され、国内、海外で多数運転されている。

特殊材料を使用する熱交換器は経済性を考慮して耐食材をライニングする構造を検討する必要がある。一般に管板は使用条件によりルーズライニングまたは爆圧接ライニングを行なう。ライニング材の板厚は単パスの場合は、2~3mm、多パスで仕切溝を設ける場合は 7mm 以上とする。またシェルも必要によりライニングしたものを使用する。写真10にチューブはチタン押出管で管板は 7mm のチタンをルーズライニングした約 220m² の固定管板式熱交を示す。チューブを管板に固定するのは普通エキスパンダー加工により行ない、チューブ末端は管板のライニング材とシール溶接して完成する。

3. ライニングの検査

ライニング材は一般に板厚が薄く厳しい耐食性が要求されるのでライニング部の検査は厳重に行なうことが必要である。

ライニング前の母材の検査は一般の単肉の機器の場合の検査基準に準じて外観検査、寸法検査、非破壊試験、水圧試験などを行なってからライニング加工をすることが原則である。ただし全面爆圧接クラッドでは完成後に検査を行なうことになる。

ルーズライニングの機器の本体側には予めテストパイプを設けておいてライニングの気密試験を行なうのに役立たせる。ライニング材の溶接部の検査は染色浸透探傷試験、気密試験により行なう。特に染色浸透探傷試験は

綿密に行ない、大気圧での欠陥の発見が困難なときには、浸透液を塗布して適当な圧力まで加圧して検出する方法を採用すれば欠陥の発見が容易になる。気密試験は一般に空気を用いて発泡性のよい石ケン水を塗布して検査するが、特に気密漏洩を厳重に要求される個所ではフロンガスによるリークテストを採用すれば非常に数少の欠陥でも発見できる。

結 言

以上最近の新しい金属ライニング技術の概要について記述したが、今後新しい金属材料の開発とともに、金属ライニングが、広い分野に利用されるためには現在の爆発圧接法を底辺としてより薄くより安全性のあるライニング加工技術の改善が期待される。

化学プラント防食にインヒビター使用の進歩*

藤 井 晴 一**

はじめに

インヒビターが使用されてから、既に30年以上が経過している。初期の抑制剤は無機系では中性で酸性の水溶液で有効であり、有機系では酸性水溶液中で主として使用された。それらが発達して前者は passivator として、後者は filming agent と区別されるようになり、またそれらが使用されている範囲も拡大されている。特に後者では水、排水を問わず、また環境の pH にも余り影響をうけずに使用されているのが現状であろう。インヒビターの進歩は、その効果と化学構造、その金属面に対する作用機構などの研究が相ついでおこなわれた結果である。特に諸装置などでは、インヒビターの作用機構が明らかになるにつれて、その応用面を拡げている。たとえば、高分子量メルカプタンは銅の防食に利用できるが¹⁾、滴状凝縮促進剤²⁾としても使用される。また化学装置の管理に化学洗浄⁵⁾が利用されるが、中和剤、還元剤、防汚剤、凝集剤などそれぞれの目的に応じて使用される物質を、インヒビターがその1, 2を兼ねることもしばしばである。

インヒビターの添加されている環境はつぎのようである³⁾。

- 1) アルコール、アルコール-水の混合物。(たとえばエチレングライコール水溶液などの不凍液)
- 2) 燃料(石油、パラフィン)
- 3) 防錆油
- 4) 内燃機用オイル
- 5) 塗料
- 6) 希媒として用いられる塩化炭化水素

7) 塩化アルミニウムをふくむベンゼン溶液

これらの中にはいわゆる無水のものもあるが、インヒビターが作用するのは、水による腐食の抑制にある。大気腐食に気化性インヒビターが有効であるのも、金属表面の腐食が大気中の水によって引きおこされ、また水があるからインヒビターが作用できるのである。油その他の非水液中にインヒビターが添加されると、インヒビターが金属と接触できる形に溶解もしくは分散していなければならない。自由に挙動できるインヒビター分子は金属表面の吸着水と次式のように、交替吸着する⁴⁾。

この金属面上の吸着水は、いわば金属面の活性点に酸素原子の孤対電子対提供により吸着し、この吸着水が離脱することは金属の活性点を露出することで、そのため金属面は腐食性物質に対してきわめて反動的であろう。したがって、きわめて純粋な液と接する金属では、この水と交替できるインヒビターを必要とする。

化学装置におけるインヒビターの利用は、冷却水系と装置管理の手段であろう。装置管理では、装置で生じる腐食生成物を中心とする汚染物の除去がその目的である。汚染物の除去には、稼動中の装置にインヒビターの添加される場合は比較的少く、多くは運転休止時に酸洗浄をおこない、インヒビターはその酸による金属腐食の抑制である。これは主としてインヒビターの系内の反応への妨害が懸念されるためであろう。しかし、アミンが

* 昭和44年6月12日 受理

** Seichi Fujii 慶応大学工学部